

3/5/1  
DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2007 The Thomson Corporation. All rts. reserv.

0006309421  
WPI ACC NO: 1993-104471/ 199313  
Related WPI Acc No: 1992-279721  
XRAM Acc No: C1993-046396  
XRPX Acc No: N1993-078991  
Mfg. oxytitanium phthalocyanine hydrate crystals for electrophotographic sensitive material - by pulverising mixt. of oxytitanium phthalocyanine and inorganic salt, treating with water and organic solvent, drying etc.  
Patent Assignee: FUJI XEROX CO LTD (XERF)

Inventor: DAIMON K; IIJIMA M; IMAI A; NUKADA K  
Patent Family (3 patents, 2 countries)

Patent Number	Kind	Date	Number	Kind	Date	Update
JP 5043813	A	19930223	JP 1991229689	A	19910816	199313 B
US 5290928	A	19940301	US 1991757218	A	19910910	199409 E
			US 1992928416	A	19920812	
JP 2961985	B2	19991012	JP 1991229689	A	19910816	199948 E

Priority Applications (no., kind, date): JP 1990316072 A 19901122; JP 1991229689 A 19910816

Patent Details

Number	Kind	Lan	Pg	Dwg	Filing Notes
JP 5043813	A	JA	14	0	
US 5290928	A	EN	12	14	C-I-P of application US 1991757218
JP 2961985	B2	JA	14		Previously issued patent JP 05043813

Alerting Abstract JP A

Prepn. comprises: mixing oxytitanium phthalocyanine and an inorganic salt, mechanically pulverising the mixt. until it changes into a crystal form having a clear diffraction peak at Bragg angle ( $2 \pm 0.2$  deg.) = 27.3 deg. in X-ray diffraction; treating with a mixt. of water and an organic solvent insol. in water; drying under reduced pressure at 0.1 mmHg for 8 hours; and leaving at room temp. in an air atmos. for 12 hours. The obtd. crystal is of formula  $TiOpc.(H_2O)_n$  (Pc = phthalocyanine; n = 0.15-1) and has an elemental analysis value of 65.0-66.3% C, 2.5-3.1% H and 18.5-19.3% N.

Pref. the heat wt. reducing amt. of the oxytitanium phthalocyanine hydrate crystal is 0.6-3% when the temp. rises to 200 deg.C.. The particle size of the crystal is up to 0.1 microns.

USE/ADVANTAGE - The crystal is used as electrophotographic sensitive material, which is doped with a fixed amt. of crystal water and is stable either in a solvent or as an electrophotographic sensitive material.

Equivalent Alerting Abstract US A

Prepn. of an oxytitanium phthalocyanine hydrate crystal comprises mechanically grinding a mixt. of oxytitanium phthalocyanine and an inorganic salt to convert the crystal form showing a distinct peak in its X-ray

diffraction pattern at a Bragg angle (2theta+/-0.2 degrees) of 27.3 degrees; and treating the resulting crystal with a mixed solvent of water and water-insol. organic solvent. The crystal, when dried 100 deg. C and 0.1mmHg for 8 hrs. and then allowed to stand in air at room temp. for 12 hrs., has a structural formula of TiOPc.(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, where Pc is a pthalocyanine nucleus; and n is 0.15 to 1: Elemental analysis values are 65 to 66.3% C, 2.5 to 3.1% H and 18.5 to 19.3%.

USE/ADVANTAGE - Used as an electrophotographic photoreceptor. The crystal has a specific water of crystallisation and is stable in a solvent.

Title Terms/Index Terms/Additional Words: MANUFACTURE; OXY; TITANIUM; PHTHALOCYANINE; HYDRATE; CRYSTAL; ELECTROPHOTOGRAPHIC; SENSITIVE; MATERIAL; PULVERISE; MIXTURE; INORGANIC; SALT; TREAT; WATER; ORGANIC; SOLVENT; DRY

Class Codes

International Classification (+ Attributes)

IPC + Level Value Position Status Version

C09B-0047/04	A	I	F	R	20060101
C09B-0067/12	A	I		R	20060101
C09B-0067/20	A	I	L	R	20060101
C09B-0067/50	A	I	L	R	20060101
C09B-0067/50	A	I		R	20060101
G03G-0005/06	A	I	L	R	20060101
G03G-0005/06	A	I		R	20060101
C09B-0047/04	C	I	F	R	20060101
C09B-0067/00	C	I	L	R	20060101
C09B-0067/00	C	I		R	20060101
G03G-0005/06	C	I	L	R	20060101
G03G-0005/06	C	I		R	20060101

US Classification, Issued: 540141000, 540143000, 540142000, 540144000

File Segment: CPI; EngPI; EPI

DWPI Class: E23; G08; S06; T04; P83; P84

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A01A2; T04-G04C

Manual Codes (CPI/A-M): E23-B; G06-F06

**PRODUCTION OF OXYTITANIUM PHTHALOCYANINE HYDRATE CRYSTAL****Publication number:** JP5043813**Publication date:** 1993-02-23**Inventor:** NUKADA KATSUMI; IIJIMA MASAKAZU; IMAI AKIRA;  
DAIMON KATSUMI**Applicant:** FUJI XEROX CO LTD**Classification:****- International:** C09B47/04; C09B67/20; C09B67/50; G03G5/06;  
C09B47/04; C09B67/00; G03G5/06; (IPC1-7):  
C09B47/04; C09B67/20; C09B67/50; G03G5/06**- European:****Application number:** JP19910229689 19910816**Priority number(s):** JP19910229689 19910816[Report a data error here](#)**Abstract of JP5043813**

**PURPOSE:** To provide an oxytitanium phthalocyanine hydrate crystal which is doped with a specific amount of water of crystallization, is stable in a solvent, and shows excellent stability when used as an electrophotographic photoreceptor.

**CONSTITUTION:** The title process yields a crystal of an oxytitanium phthalocyanine hydrate which, after being dried at 100 deg.C for 8hr under a reduced pressure of 0.1mmHg and then allowed to stand at room temp. for 12hr in air, has a structure represented by the formula  $TiOPc.(H_2O)_n$  (wherein  $Pc$  is a phthalocyanine ring system and  $n$  is 0.15 to 1) and gives the elemental analysis data: C, 65.0-66.3%; H, 2.5-3.1%; and N, 18.5-19.3%. The title process comprises mixing oxytitanium phthalocyanine with an inorganic salt, subsequently mechanically grinding the mixture to convert the crystal form of the phthalocyanine into one whose X-ray diffraction spectrum has a clear peak at a Bragg angle ( $2\theta$ ) of 27.3 deg., and then treating the resulting phthalocyanine with a mixed solvent consisting of water and a water-immiscible organic solvent.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-43813

(43)公開日 平成5年(1993)2月23日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 09 B 67/50	Z	7306-4H		
47/04		8619-4H		
67/20	B	7306-4H		
G 03 G 5/06	3 7 1	8305-2H		

審査請求 未請求 請求項の数5(全14頁)

(21)出願番号 特願平3-229689

(71)出願人 00005496

(22)出願日 平成3年(1991)8月16日

富士ゼロックス株式会社  
東京都港区赤坂三丁目3番5号

(72)発明者 須田 兼巳

神奈川県東足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社竹松事業所内

(72)発明者 飯島 正和

神奈川県東足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社竹松事業所内

(72)発明者 今井 彰

神奈川県東足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社竹松事業所内

(74)代理人 弁理士 渡部 剛

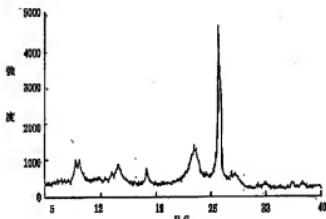
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 オキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶の製造方法

## (57)【要約】

【目的】 特定量の結晶水がドーピングされ、溶剤中で安定で、かつ、電子写真感光体として用いた際にも安定性に優れたオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶の製造方法を提供する。

【構成】 100°C、0.1mmHgで8時間減圧乾燥し、12時間室温で空気雰囲気下に放置した後の構造式がTiO<sub>n</sub>Pc·(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>（Pcはフタロシアニン核を意味し、nは0.15～1である。）で示され、かつ、元素分析値が、C:65.0～66.3%、H:2.5～3.1%、N:18.5～19.3%であるオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶を製造する方法である。本発明の方法は、オキシチタニウムフタロシアニンと無機塩とを混合し、機械的粉碎を行って、X線回折スペクトルにおけるブレーキング角（2θ±0.2°）=27.3°に明瞭な回折ピークを有する結晶型に変換した後、水と水に不溶な有機溶剤との混合溶剤で処理することによりなる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 オキシチタニウムフタロシアニンと無機塩とを混合し、機械的粉砕を行って、X線回折スペクトルにおけるブラッジ角 ( $\theta \pm 0.2^\circ$ ) = 27.3° に明瞭な回折ピークを有する結晶型に変換した後、水と水に不溶な有機溶剤との混合溶剤で処理することを特徴とする、100°C、0.1mmHg で8時間減圧乾燥し、12時間室温で空気雰囲気下に放置した後の構造式が  $TiOpc \cdot (H_2O)$ 、(Pcはフタロシアニン核を意味し、nは0.15~1である。) で示され、かつ、元素分析値が、C: 65.0~66.3%、H: 2.5~3.1%、N: 1.8~5.1~9.3%であるオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶の製造方法。

【請求項2】 機械的粉砕後のオキシチタニウムフタロシアニンが、ブラッジ角 ( $\theta \pm 0.2^\circ$ ) = 7.2°、14.2°、17.8°、24.1° および 27.2° に強い回折ピークを有することを特徴とする請求項1記載のオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶の製造方法。

【請求項3】 オキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶の200°Cまで昇温時の熱量減少量が、0.6~3%であることを特徴とする請求項1記載のオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶の製造方法。

【請求項4】 オキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶が、粒径が0.15μm以下で、X線回折スペクトルにおいて、ブラッジ角 ( $\theta \pm 0.2^\circ$ ) = 27.3° に最も強い回折ピークを有することを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載のオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶の製造方法。

【請求項5】 オキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶が、粒径が0.15μm以下で、X線回折スペクトルにおいて、ブラッジ角 ( $\theta \pm 0.2^\circ$ ) = 9.5°、14.3°、18.0°、24.0° および 27.3° に明瞭な回折ピークを有することを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載のオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真感光体に用いられるオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 オキシチタニウムフタロシアニンについては、PB 85 1 2に報告されているα-, β型の他にも種々の結晶形態をとり、そのうち特に  $\theta \pm 0.2^\circ$  = 27.3° に最も強いピークを有するものが高密度であり、電子写真感光体の電荷発生材として有効であることから、特に注目されている。たとえば、特開昭62-67094号公報に記載の、X線回折スペクトルにおいて、ブラッジ角 ( $\theta \pm 0.2^\circ$ ) = 27.3° に最

も強い回折ピークを有するオキシチタニウムフタロシアニンは、非常に高密度ではあるが、繰り返し安定性、塗布溶液中の結晶型の安定性、分散性等に問題があつた。

【0003】 また、ブラッジ角 ( $\theta \pm 0.2^\circ$ ) = 27.3° に最も強い回折ピークを有するオキシチタニウムフタロシアニンの製造方法については、その他のもの、例えば、特開昭63-20365号および特開平1-29874号公報にオキシチタニウムフタロシアニンを

10 通常のアシッドペースト処理したのち溶剤処理する方法が、特開平2-215866号および同2-215867号公報に有機溶剤中、硫酸、あるいは、スルホン酸とともに加熱、あるいは、ミリングする方法が、また特開平3-54264号および同3-62039号公報にミ

ーリングで非晶化したのち、さらにメタノール中で室温、ないし、加熱下で処理する方法が、それぞれ開示されているが、得られた結晶型はいずれも溶剤中で不安定であり、安定型に転移してしまう。また、特開昭64-1706号公報には食塩、ポリエチレンゴムとともに

20 ミリングする方法が開示されているが、溶剤を用いるために、温度により、他の結晶型に転移しやすく、また、粒径も不均一になり、コントロールが困難である。また、特開平2-289658号公報には、オキシチタニウムフタロシアニンを機械的に粉砕し、実質的に非晶あるいは、わずかにブラッジ角 ( $\theta \pm 0.2^\circ$ ) = 27.3° にピークを示す結晶としたのち、溶剤処理する方法が開示されているが、ブラッジ角 ( $\theta \pm 0.2^\circ$ ) = 27.3° にピークを示す結晶となるまで機械的に粉砕するには非常に長時間を要し、工業的に適しない。

また、粒径も不均一で、特定量の結晶水がドーピングされたオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶を安定して得ることは困難である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者は、先に、 $\theta \pm 0.2^\circ$  = 27.3° に最も強いピークを有するオキシチタニウムフタロシアニンに特定量の結晶水をドーピングすると、溶剤中で安定で、かつ、電子写真感光体として用いた際にも安定であるオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶が得られることを見出だし、先に特開平2-316072号として提案した。すなわち、オキシチタニウムフタロシアニンの硫酸溶液を有機溶剤、あるいは、水と有機溶剤の混合溶剤中に注ぎ、ブラッジ角 ( $\theta \pm 0.2^\circ$ ) = 27.3° に最も強い回折ピークを有するオキシチタニウムフタロシアニンを得たのち、溶剤処理することによって、粒径の均一なオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶が効率よく得られることを開示した。しかしながら、硫酸を用いるアシッドペースト法は、多量の硫酸を必要とし、その廃液の処理、工業的な量産化に問題があった。

40 【0005】 本発明は、上記のような実情に鑑みてなさ

れたものである。すなわち、本発明の目的は、特定量の結晶水がドーピングされ、溶剤中に安定で、かつ、電子写真感光体として用いた際にも安定性に優れた、X線回折スペクトルにおいて、ブラッジ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) =  $27.3^\circ$ に最も強い回折ピークを有するオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶の製造方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、ブラッジ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) =  $27.3^\circ$ に最も強い回折ピークを有するオキシチタニウムフタロシアニンを得る方法として、特願平2-316072号を提出したが、さらには工業的に適した方法を得るべく種々検討した結果、おどろくべきことに、オキシチタニウムフタロシアニンと無機塩をもちいて乾式粉碎することにより、非常に短時間で、効率良く結晶性が高く、均一に微粉化されたブラッジ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) =  $27.3^\circ$ に最も強い回折ピークを有するオキシチタニウムフタロシアニンを得ることができ、これをさらに溶剤処理することにより、目的とするオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶を得ることができることを見出した。

【0007】すなわち、特定量の結晶水がドーピングされ、溶剤中に安定で、かつ、電子写真感光体として用いた際にも安定性に優れたX線回折スペクトルにおいて、ブラッジ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) =  $27.3^\circ$ に最も強い回折ピークを有するオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶を得るには、特に溶剤処理前のオキシチタニウムフタロシアニンの結晶型、粒径が重要な要因であることを見出し、ブラッジ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) =  $27.3^\circ$ に最も強い回折ピークを有するオキシチタニウムフタロシアニンをさらに溶剤処理することにより、目的とするオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶を得られることをつきとめ、本発明を完成するに至った。

【0008】本発明のオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶の製造方法は、 $100^\circ\text{C}$ 、 $0.1\text{ mmHg}$ で8時間減圧乾燥し、1.2時間室温で空気雰囲気下に放置した後の構造式が $\text{TiO}(\text{Pc})_n(\text{H}_2\text{O})$ 。 $(\text{Pc})$ はフタロシアニン族を意味し、 $n$ は0.1~1である。)で示され、かつ、元素分析値が、C: 65.0~66.3%、H: 2.5~3.1%、N: 1.8.5~19.3%であるものを得るものであって、オキシチタニウムフタロシアニンと無機塩とを混合し、機械的粉碎を行って、X線回折スペクトルにおけるブラッジ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) =  $27.3^\circ$ に明瞭な回折ピークを有する結晶型に変換した後、水と水に不溶な有機溶剤との混合溶剤で処理することを特徴とする。

【0009】本発明において、予めブラッジ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) =  $27.3^\circ$ に最も強い回折ピークを有するオキシチタニウムフタロシアニンとしたものを用いることにより溶剤中に安定で、かつ、電子写真感光体として

用いた際にも安定性に優れたオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶が得られる理由については明らかではないが、溶剤処理前後とともにブラッジ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) =  $27.3^\circ$ に最も強い回折ピークを有する類似した結晶型であることから、結晶転移に伴う格子歪みが小さく、そのために格子欠陥の小さい粒径の整ったオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶が得られるものと考えられる。

【0010】本発明において、原料として使用されるオキシチタニウムフタロシアニンとしては、如何なる結晶型のものでも使用することができ、公知の方法で合成される。例えば、フタロニトリルと四塩化チタンとを適当な有機溶媒中で反応させたのち加水分解する方法、ジミノイソイドリンとチタニウムテトラアルコキサイドとを適当な有機溶媒中で反応させる方法など公知の方法で合成されたものを使用することができる。

【0011】上記のオキシチタニウムフタロシアニンと無機塩とを混合し、機械的粉碎を行って、X線回折スペクトルにおけるブラッジ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) =  $27.3^\circ$ に明瞭な回折ピークを有する結晶型に変換する。機械的粉碎後のオキシチタニウムフタロシアニンとしては、ブラッジ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) =  $7.2^\circ$ 、 $14.2^\circ$ 、 $17.8^\circ$ 、 $24.1^\circ$ および $27.2^\circ$ に強い回折ピークを有するものがあげることができる。

【0012】無機塩としては、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、硫酸ナトリウム、炭酸マグネシウム、炭酸ナトリウムなど如何なるものでも使用できるが、粉碎後除去する必要があるので、水溶性のもののが好ましい。また、オキシチタニウムフタロシアニンと無機塩との比率は、重量比で $1/0.1$ ~ $1/2.0$ の範囲が用いられるが、粉碎効率、処理量から、 $1/0.5$ ~ $1/5$ の範囲が好ましい。粉碎には、ボールミル、サンドミル、ニーダー、乳鉢等從来公知の如何なる技術も適用できる。

【0013】次いで、機械的粉碎によって得られたオキシチタニウムフタロシアニンは、水と水に不溶な有機溶剤との混合溶剤で処理する。溶剤処理に用いる水に不溶性的有機溶剤としては、ベンゼン、トルエン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、エオクタノン、塩化メチレンなどがあげられる。水と有機溶剤との比率は、重量比で $99/1$ ~ $50/50$ の範囲が用いられるが、 $97/3$ ~ $80/20$ の範囲が好ましい。溶剤の使用量は、オキシチタニウムフタロシアニンの重量に対して $1$ ~ $100$ 倍が用いられるが、 $5$ ~ $50$ 倍の範囲が好ましい。処理温度としては、室温~ $100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $50$ ~ $100^\circ\text{C}$ で $1$ ~ $5$ 時間が適用される。

【0014】上記のようにして製造されたオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶は、 $100^\circ\text{C}$ 、 $0.1\text{ mmHg}$ で8時間減圧乾燥し、1.2時間室温で空気雰囲気下に放置した後の構造式が $\text{TiO}(\text{Pc})_n(\text{H}_2\text{O})$

（Pcはフタロシアニン核を意味し、nは0, 1.5～1である。）で示され、かつ、元素分析値が、C:6.5, 0～6.6, 3%, H:2.5～3.1%, N:1.8, 5～1.9, 3%である。このオキシチナウムフタロシアニン水和物結晶は、200℃まで昇温時の熱重量減少量が、0.6～3%であるものが好ましい。また、このオキシチナウムフタロシアニン水和物結晶は、粒径が0.15μm以下で、X線回折スペクトルにおいて、プラグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）=27.3°に最も強い回折ピークを有している。例えば、プラグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）=9.5°, 14.3°, 18.0°, 24.0°および27.3°に明瞭な回折ピークを有するものを作成することができる。

【0015】次に、本発明によって得られた上記オキシチナウムフタロシアニン水和物結晶を、感光層における光導電性材料として使用した電子写真感光体について図面を参照して説明する。図13及び図14は、本発明のオキシチナウムフタロシアニン水和物結晶を用いて得られた電子写真感光体の構成を示す模式図である。図13（a）～（d）は、感光層が複層構成を有する例であって、（a）においては、導電性支持体1上に電荷発生層2が形成され、その上に電荷輸送層3が設けられており、（b）においては、導電性支持体1上に電荷輸送層3が設けられ、その上に電荷発生層2が設けられている。また、（c）および（d）においては、導電性支持体1上に下引き層4が設けられている。また、（c）においては、導電性支持体1上に下引き層4が設けられている。また図14は、感光層が単層構造を有する例であって、（a）においては、導電性支持体1上に光導電層5が設けられており、（b）においては、導電性支持体1上に下引き層4が設けられている。

【0016】電子写真感光体が、図13に記載のごとき複層構造を有する場合において、電荷発生層は、上記オキシチナウムフタロシアニン水和物結晶及び結着樹脂から構成される。結着樹脂は、広範な絶縁性樹脂から選択することができ、また、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラゼン、ポリビニルジフェニル等の有機導電性ポリマーから選択することもできる。好ましい結着樹脂としては、ポリビニルチラール、ポリアリレート（ビスフェノールAとフタル酸の重結合体等）、ポリカーボネート、ポリエステル、フェノキシ樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド、ポリアミド、ポリビニルビリジン、セルロース系樹脂、ウレタン樹脂、エボキシ樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルビロリドン等の絶縁性樹脂をあげることができる。

【0017】電荷発生層は、上記結着樹脂を有機溶剤に溶解した溶液に、上記オキシチナウムフタロシアニン水和物結晶を分散させて塗布液を調製し、それを導電性支持体の上に塗布することによって形成することができ

る。その場合、使用するオキシチナウムフタロシアニン水和物結晶と結着樹脂との配合比は、4.0:1～1:1.0、好ましくは、1.0:1～1:4である。オキシチナウムフタロシアニン水和物結晶の比率が高すぎる場合には、塗布液の安定性が低下し、低すぎる場合には、感度が低下するので、上記範囲に設定するのが好ましい。

【0018】電荷輸送層は、電荷輸送材料および結着樹脂より構成される。電荷輸送材料としては、例えばアントラセン、ピレン、フェナントレン等の多環芳香族化合物、インドール、カルバゾール、イミダゾール等の含窒素複素環を有する化合物、ピラゾリン化合物、ヒドロゾン化合物、トリフェニルメタン化合物、トリフェニルアミン化合物、エナミン化合物、スチルベン化合物等、公知のものならば如何なるものでも使用することができる。さらにもた、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ハロゲン化カリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン、ポリ-N-ビニルフェニルアントラセン、ポリビニルビレン、ポリビニルアクリジン、ポリビニルアルセナフタレン、ポリグリシジルカルバゾール、ビレンホルムアルデヒド樹脂、エチルカルバゾールホルムアルデヒド樹脂などの光導電性ポリマーがあげられ、これ等はそれ自身で層を形成してもよい。

【0019】また、結着樹脂としては、上記した電荷発生層に使用するものと同様な絶縁性樹脂が使用できる。電荷輸送層は、上記電荷輸送材料と結着樹脂及び上記と同様な下層を溶解しない有機溶剤とを用いて塗布液を調製した後、同様に塗布して形成することができる。電荷輸送材料と結着樹脂との配合比（重量比）は、通常5:1～1:5の範囲で設定される。また、電荷輸送層の膜厚は、通常5～50μm程度に設定される。

【0020】電子写真感光体が、図14に記載のごとき單層構造を有する場合においては、感光層は上記のオキシチナウムフタロシアニン水和物結晶が電荷輸送材料および結着樹脂よりなる層に分散されて構成を有する光導電層よりもなる。その場合、電荷輸送材料と結着樹脂との配合比は、1:2.0～5:1、オキシチナウムフタロシアニン水和物結晶と電荷輸送材料との配合比は、1:1.0～1:1程度に設定するのが好ましい。電荷輸送材料および結着樹脂は、上記と同様なものが使用され、上記と同様にして光導電層が形成される。導電性支持体としては、電子写真感光体として使用することができる。導電性支持体上に下引き層が設けられてもよい。

【0021】  
【実施例】  
合成例1  
1, 3-ジイミノイソイソブチレン30部、チタニウムテトラブトキシド17部を1-クロルナフタレン200部中に入れ、空素気流下190℃において5時間反応させ

たのち、生成物をろ過し、アンモニア水、水、アセトンで洗浄し、オキシチタニウムフタロシアニン40部を得た。得られたオキシチタニウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を、図1に示す。

#### 【0022】合成例2

フタロジントリル97.5部を $\alpha$ -クロロナフタレン750m1中に加え、窒素気流下よく攪拌したのち、四塩化チタン22m1を滴下した。滴下終了後、徐々に昇温し、200°Cで3時間反応した。反応終了後100°Cまで冷却し、析出した結晶をろ別し、あらかじめ100°Cに加熱しておいた $\alpha$ -クロロナフタレン200m1で洗浄し、さらには、 $\alpha$ -クロロナフタレン3000m1、メタノール300m1で洗浄した。次いで、メタノール800m1に分散させ、還流温度で1時間処理した。結晶をろ過したのち、蒸留水700m1に分散させ、60°Cで1時間処理した。この水洗処理を10回繰り返した。最終ろ液のpHは6.0であった。得られたウエットケイキをフリーズドライして、オキシチタニウムフタロシアニン結晶70部を得た。得られたオキシチタニウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を、図2に示す。

#### 【0023】合成例3

合成例1で得たオキシチタニウムフタロシアニン結晶20部を、97%硫酸1000部に5°Cで溶解したのち、氷水13000部中に注ぎ、オキシチタニウムフタロシアニンの析出物をろ過し、希アンモニア水と蒸留水で十分に洗浄した後、乾燥してオキシチタニウムフタロシアニン16部を得た。得られたオキシチタニウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を、図3に示す。

#### 【0024】実施例1

合成例1で得たオキシチタニウムフタロシアニン結晶5部と塩化ナトリウム10部とを、自動乳鉢(ヤマト科学製、LABO-MILL UT-21)を用いて3時間粉砕した。その後、蒸留水で充分に洗浄し、乾燥して4.8部のオキシチタニウムフタロシアニン結晶を得た。粉砕後の粉末X線回折図を、図4に示す。得られたオキシチタニウムフタロシアニン結晶は、2.7°、3°に明瞭なビーコーを示すものであった。得られたオキシチタニウムフタロシアニン結晶2部を、蒸留水20部、モノクロロベンゼン2部の混合溶剤中で、50°Cにおいて1時間攪拌した後、ろ過し、メタノールで十分洗浄し、乾燥して、1.6部のオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶を得た。得られたオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶の粉末X線回折図を、図5に示す。また、粒径は0.05~0.1μmの均一なものであった。また、赤外線吸収スペクトルを図2に示す。図2において、3300cm<sup>-1</sup>付近に、結晶水の特徴的な吸収が認められる。このものを100°C、0.1mmHgで8時間減圧乾燥し、12時間室温で空気雰囲気下に放置した後の構造式は、T1OPc・(H<sub>2</sub>O)<sub>0.44</sub>であった。

10

#### 【0025】実施例2

合成例2で得たオキシチタニウムフタロシアニン結晶5部を用いた以外は、実施例1と同様に粉砕、溶剤処理した。粉砕後、溶剤処理後の粉末X線回折図は、それぞれ図4、図5と同様であった。また、粒径は0.05~0.1μmの均一なものであった。このものを100°C、0.1mmHgで8時間減圧乾燥し、12時間室温で空気雰囲気下に放置した後の構造式は、T1OPc・(H<sub>2</sub>O)<sub>0.44</sub>であった。

#### 【0026】実施例3

合成例3で得たオキシチタニウムフタロシアニン結晶5部を用いた以外は、実施例1と同様に粉砕、溶剤処理した。粉砕後、溶剤処理後の粉末X線回折図は、それぞれ図4、図5と同様であった。また、粒径は0.03~0.09μmの均一なものであった。このものを100°C、0.1mmHgで8時間減圧乾燥し、12時間室温で空気雰囲気下に放置した後の構造式は、T1OPc・(H<sub>2</sub>O)<sub>0.44</sub>であった。

#### 【0027】比較例1

塩化ナトリウムを用いなかった以外は、実施例1と同様にして粉砕処理を行った。粉砕後の粉末X線回折図を、図6に示す。得られたオキシチタニウムフタロシアニン結晶2部を、蒸留水20部、モノクロロベンゼン2部の混合溶剤中で、50°Cにおいて1時間攪拌した後、ろ過し、メタノールで十分洗浄し、乾燥して、1.6部のオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶を得た。得られたオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶の粉末X線回折図を、図7に示す。また、粒径は0.05~0.3μmの不均一なものであった。このものを100°C、0.1mmHgで8時間減圧乾燥し、12時間室温で空気雰囲気下に放置した後の構造式は、T1OPc・(H<sub>2</sub>O)<sub>0.44</sub>であった。

#### 【0028】比較例2

粉砕時間を50時間にした以外は、比較例1と同様にして粉砕処理を行った。粉砕後の粉末X線回折図を、図8に示す。得られたオキシチタニウムフタロシアニン結晶2部を、蒸留水20部、モノクロロベンゼン2部の混合溶剤中で、50°Cにおいて1時間攪拌した後、ろ過し、メタノールで十分洗浄し、乾燥して、1.6部のオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶を得た。得られたオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶の粉末X線回折図を、図9に示す。また、粒径は0.03~0.2μmの不均一なものであった。このものを100°C、0.1mmHgで8時間減圧乾燥し、12時間室温で空気雰囲気下に放置した後の構造式は、T1OPc・(H<sub>2</sub>O)<sub>0.44</sub>であった。

#### 【0029】比較例3

処理溶剤として、蒸留水20部、モノクロロベンゼン2部の混合溶剤の代わりに、DMF20部を用いた以外は、実施例1と同様に粉砕、溶剤処理した。得られたオ

キシテタニウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を、図10に示す。また、粒径は0.05~0.12μmのほぼ均一なものであった。

#### 【0030】比較例4

処理溶剤として、蒸留水20部、モノクロロベンゼン2部の混合溶剤の代わりに、DMF20部を用いた以外は、実施例3と同様に粉碎、溶剤処理した。得られたオキシテタニウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を、図11に示す。また、粒径は0.03~0.11μm\*

\*mのはば均一なものであった。

【0031】上記合成例2、実施例1~3の粉碎後、及び、溶剤処理後、比較例1~4の溶剤処理後のオキシテタニウムフタロシアニン結晶を100°C、0.1mmHgで8時間減圧乾燥し、12時間室温、空気雰囲気下に放置した後の元素分析値、及び、200°Cまで昇温時の熱重量減少量を表1に示す。

#### 【0032】

【表1】

	元素分析値(%)			熱重量減少量 (%)
	C	H	N	
TiOPcとしての計算値	66.88	2.80	19.44	-
合成例2	65.58	2.40	18.77	0.7
実施例1 粉碎後	66.20	2.85	18.96	0.5
実施例1 溶剤処理後	66.11	2.70	18.65	1.1
実施例2 粉碎後	66.25	2.83	18.85	0.5
実施例2 溶剤処理後	65.95	2.75	18.71	1.3
実施例3 粉碎後	66.21	2.86	18.87	0.4
実施例3 溶剤処理後	65.90	2.80	18.70	1.5
比較例1 溶剤処理後	66.15	2.85	18.66	0.8
比較例2 溶剤処理後	66.21	2.79	18.65	1.4
比較例3 溶剤処理後	66.71	2.70	19.30	0.2
比較例4 溶剤処理後	66.55	2.71	19.22	0.1

#### 【0033】応用例1

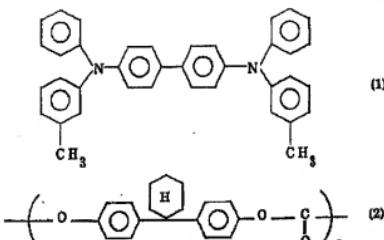
アルミニウムメッキ板上に、有機ジルコニウム化合物(商品名: オルガチックスZC540、松本製業(株)製)10部、シランカップリング材(商品名: A1110、日本ユニカ(株)製)2部、イソブロビルアルコール30部、ニアータノール30部からなる塗布液を用いて浸漬コーティング法で塗布し、150°Cにおいて5分間加熱乾燥し、膜厚0.1μmの下引き層を形成した。次に、この下引き層上に実施例1で得たオキシテタニウムフタロシアニン水和物結晶0.1部をポリビニルブチラール(商品名: エスレックBM-S、积水化学(株)製)0.1部及びシクロヘキサン10部と混合

し、ガラスピーツと共にペイントシェーカーで1時間処理して分散したのち、得られた塗布液を浸漬コーティング法で塗布し、100°Cにおいて5分間加熱乾燥し、膜厚0.2μmの電荷発生層を形成した。次に、下記化合物(1)1部と下記構造式(2)で示されるポリ(4,4-シクロヘキシリデンジフェニレンカーボネート)1部を、モノクロロベンゼン8部に溶解し、得られた塗布液を、電荷発生層が形成されたアルミニウム基盤上に浸漬コーティング法で塗布し、120°Cにおいて、1時間40分間加熱乾燥し、膜厚20μmの電荷輸送層を形成した。

#### 【0034】

【化1】

11



12

[0035] 得られた電子写真感光体を、常温常湿(20°C, 40%RH)、低温低温(10°C, 15%RH)、高温高温(28°C, 85%RH)、の環境下で、静電復写紙試験装置(EPA-8100、川口電気(株)製)を用いて、 $\gamma$ 線の測定を行った。

VDDP : -6.0 KVのコロナ放電を行って負帯電させ、1秒後の表面電位。

E1/2 : バンドパスフィルターを用いて 800 nm に分光した光での電位の減衰率

VRP: 50 erg/cm<sup>2</sup> の白色光を 0.5 秒照射した後の表面電位

△E1/2 : 上記環境下で測定した上記E1/2 の環境下における変動量

△VDDP : 上記帶電、露光を1000回繰り返した後の

電子写

#### ● VDDR と初期のVDDR の変動量

△ VRP : 上記帶電、露光を 1 0 0 0 回繰り返した後の VRP と初期の VRP の変動量。

結果を表2に示す。

表2に示すオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶を用いて以下は、由田例1、黒澤例1、二重子電荷錯体化

を用いた以外は、応用例 1 と同様にして電子写真感光体を形成し、評価した。結果を表 2 に示す。

表2に示すフタロシアニン結晶を用いた以外は、応用例

1と同様にして電子写真感光体を形成し、評価した。結果を表2に示す。

〔表2〕

感光性初期性皮膚性弱性

実施例	電荷発生材料	電子写真感光体初期特性		安定性		耐久性	
		VDDF (V)	B1/2 (erg/cd)	VRP (V)	ΔE1/2 (erg/cd)	ΔVDDF (V)	ΔVRP (V)
応用例1	実施例1の水和物結晶	-850	1.4	-2	0.1	10	5
応用例2	実施例2の水和物結晶	-860	1.3	-3	0.1	10	3
応用例3	実施例3の水和物結晶	-860	1.3	-2	0.2	10	3
参考例1	実施例1の粉砕後	-800	2.8	-15	0.7	30	15
参考例2	比較例1 溶剤処理後	-830	1.8	-8	0.4	25	18
参考例3	比較例2 溶剤処理後	-840	1.6	-5	0.3	20	15
参考例4	比較例3 溶剤処理後	-820	4.3	-40	0.5	15	10
参考例5	比較例4 溶剤処理後	-810	2.5	-30	0.7	30	15
参考例6	合成例2	-850	1.7	-10	0.4	25	25

[0039]

【発明の効果】本発明により特定量の結晶水がドーピングされ、溶剤中で安定で、かつ、電子写真感光体として用いた際にも安定性に優れたX線回折スペクトルにおいて、プラッギ角( $2\theta = 0.2^\circ$ ) =  $27.3^\circ$ に最も優れた回折ピークを有するオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶安定して得られる。本発明により得られた

オキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶を用いると、繰り返し安定性、環境安定性の優れた電子写真感光体を得ることができる。

#### 「廻面の箇道を説明」

【図1】 合成例1で得られたオキシチタニウムフタロシアニン鉱品の粉末X線回折図

【図2】 合成例2で得られたオキシチタニウムフタロ

13

シアニン結晶の粉末X線回折図。

【図3】 合成例3で得られたオキシチタニウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図。

【図4】 実施例1における粉砕後のオキシチタニウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図。

【図5】 実施例1で得られたオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶の粉末X線回折図。

【図6】 比較例1における粉砕後のオキシチタニウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図。

【図7】 比較例1で得られたオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶の粉末X線回折図。

【図8】 比較例2における粉砕後のオキシチタニウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図。

【図9】 比較例2で得られたオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶の粉末X線回折図。

10

【図10】 比較例3で得られたオキシチタニウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図。

【図11】 比較例4で得られたオキシチタニウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図。

【図12】 実施例1で得られたオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶の赤外線吸収スペクトル図。

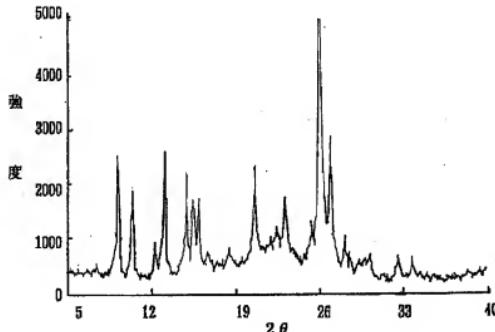
【図13】 本発明で得られたオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶を用いて作製された電子写真感光体の層構成を示す模式図。

【図14】 本発明で得られたオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶を用いて作製された電子写真感光体の他の層構成を示す模式図。

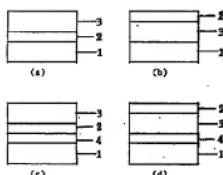
【符号の説明】  
1…導電性支持体、2…電荷発生層、3…電荷輸送層、  
4…下引き層、5…光導電層。

14

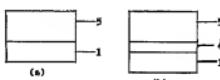
【図1】



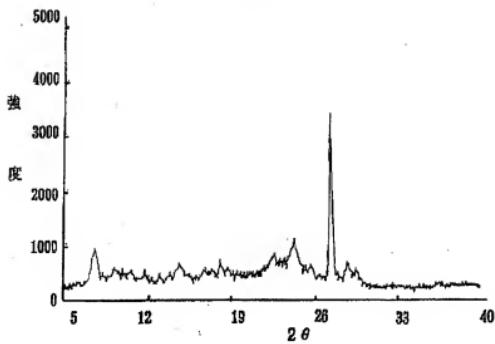
【図13】



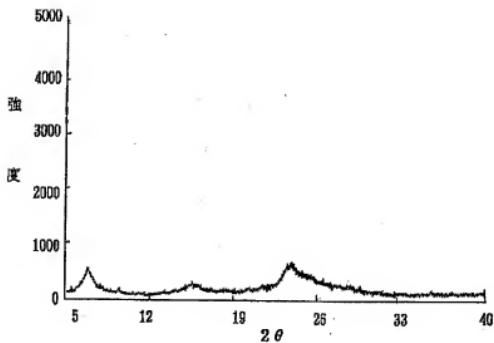
【図14】



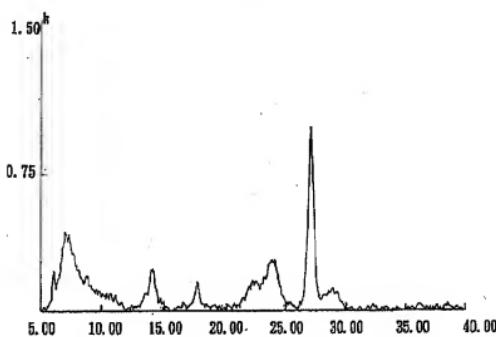
【図2】



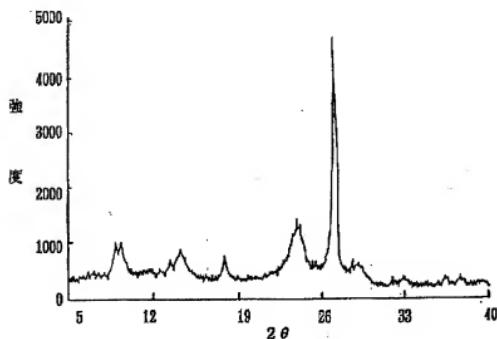
【図3】



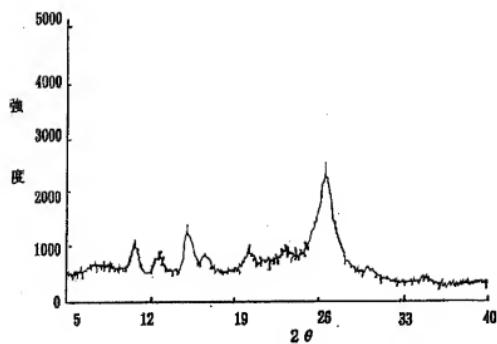
【図4】



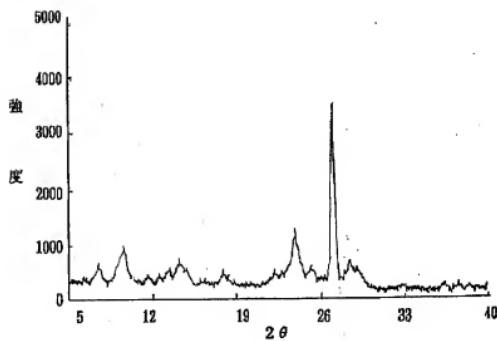
【図5】



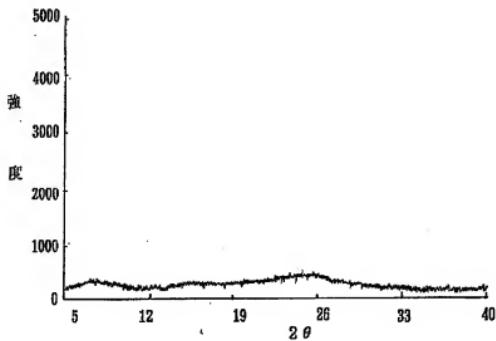
[図6]



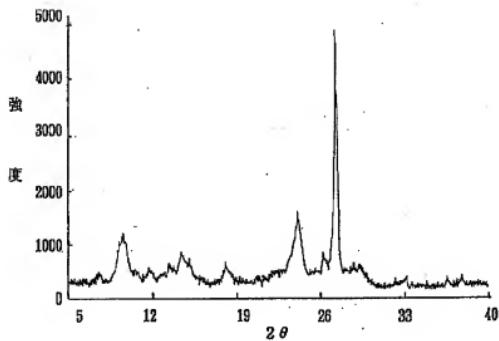
[図7]



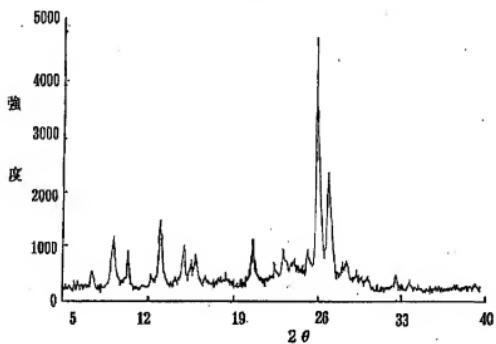
【図8】



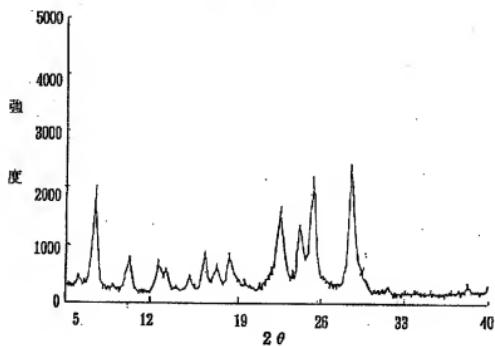
【図9】



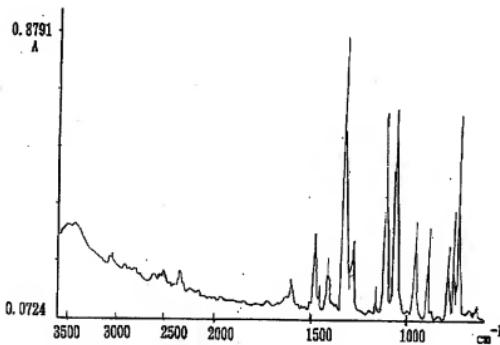
【図10】



【図11】



【図12】



---

フロントページの続き

(72)発明者 大門 克己  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ツクス株式会社竹松事業所内